

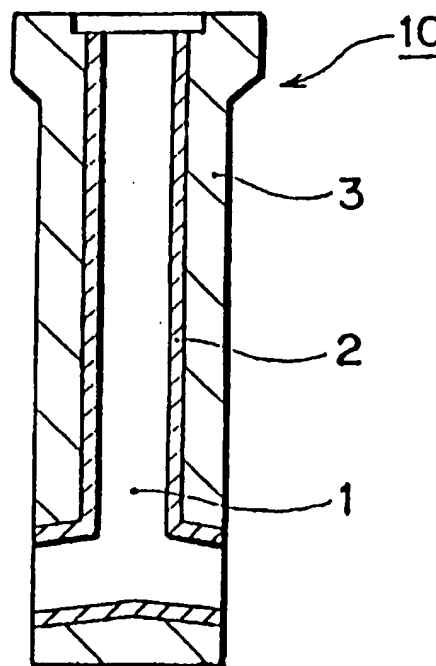
<p>(51) 国際特許分類6 B22D 11/10, 41/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/59657</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01787</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月5日(05.04.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 明智セラミックス株式会社 (AKECHI CERAMICS KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒509-7795 岐阜県恵那郡明智町1614番地 Gifu, (JP) 東京窯業株式会社 (TOKYO YOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1-8-2 鉄鋼ビルディング Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 安藤 満(ANDO, Mituru)[JP/JP] 〒509-7721 岐阜県恵那郡明智町大泉167-1 Gifu, (JP) 小栗和己(OGURI, Kazumi)[JP/JP] 〒509-6472 岐阜県瑞浪市釜戸町3146-2 Gifu, (JP) 室井利行(MUROI, Toshiyuki)[JP/JP] 〒509-6112 岐阜県瑞浪市小田町1028番地 Gifu, (JP) 高須俊和(TAKASU, Toshikazu)[JP/JP] 〒509-6105 岐阜県瑞浪市明賀台4-1 Gifu, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 川和高穂(KAWAWA, Takaho) 〒108-0073 東京都港区三田三丁目1番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, BR, CA, IN, KR, US, ZA, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: CONTINUOUS CASTING NOZZLE

(54) 発明の名称 連続铸造用ノズル

(57) Abstract

A continuous casting nozzle for molten steel, wherein a nozzle inner hole surface layer, in contact with the molten steel, of the continuous casting nozzle is obtained by adding, before kneading and molding, a binder to Al_2O_3 or a composition consisting of Al_2O_3 as a main component, 15 to 60 wt. % of an aggregate having a melting temperature of not lower than 1800 °C and agalmatolite as the remaining part, and firing the molded product in a non-oxidizing atmosphere.



BEST AVAILABLE COPY

連続铸造用ノズルの溶鋼と接触するノズル内孔表層部が、 Al_2O_3 、又は Al_2O_3 を主成分とし、融点が $1800^{\circ}C$ 以上の骨材15～60重量%、残部がロー石からなる組成物に結合材を添加・混練・成形し、非酸化雰囲気にて焼成することによって得られる、溶鋼の連続铸造用ノズル。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
	MO 北部領	PT ポルトガル	

明細書

連続鋳造用ノズル

技術分野

本発明は、アルミニウムを含有するアルミキルド鋼等の連続鋳造において溶鋼が通過するノズル内孔の狭さく、さらには閉塞を効果的に抑制することができる連続鋳造用ノズルに関するものである。

従来の技術

溶鋼の連続鋳造用ノズルは、次のような目的のために使用される。

溶鋼の連続鋳造において連続鋳造用ノズルはタンディッシュからモールドへ溶鋼を注入する機能を有するが、この際溶鋼の空気との接触による酸化を防ぎ、又溶鋼の飛散防止を図り、さらには非金属介在物及びモールド面浮遊物の鋳片内への巻込み防止のために注湯を整流化するなどの目的で使用されている。

従来溶鋼の連続鋳造用ノズルの材質は、主として黒鉛、アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド等で構成されているが、しかしながらアルミキルド鋼等を鋳造する場合は次のような問題点を有している。

アルミキルド鋼等においては、脱酸剤として添加されるアルミニウムが溶鋼中に存在する酸素と反応して α -アルミナ等の非金属介在物が生成する。また、溶鋼がノズルを通過するに際して大気中の酸素と反応し、アルミナがさらに発生する。そのためアルミキルド鋼等を鋳造する際、連続鋳造用ノズルの内孔表面に上記アルミナ等の非金属介在物が付着し、堆積してその結果内孔が狭さくし、最悪の場合、内孔を閉塞して安定的な鋳造を困難にする。あるいはこのようにして付着し堆積した α -アルミナ等の非金属介在物が剥離或いは脱落して鋳片に巻込まれ鋳片の品質低下を招くことがある。

上述した α -アルミナ等の非金属介在物による内孔の狭さく及び閉塞

を防止するため、内孔を形成する連続鋳造用ノズルの内面から前記内孔を通して流れる溶鋼に向かって不活性ガスを噴射させ、溶鋼中に存在する α -アルミナ等の非金属介在物が連続鋳造用ノズル内孔面に付着し堆積することを防止する方法が広く用いられている(例えば特公平6-59533号公報)。

しかしながら上述した溶鋼連続鋳造用ノズルの内面から不活性ガスを噴出させる方法には次のような問題点がある。

即ち、噴出させる不活性ガス量が多いと不活性ガスによってできた気泡が鋳片のなかに巻き込まれピンホールに基づく欠陥が生じる。逆に噴出させる不活性ガス量が少ないと α -アルミナ等の非金属介在物が連続鋳造用ノズルの内孔面に付着し、堆積して内孔が狭さくし、さらには最悪の場合ノズルを閉塞する。

また、連続鋳造用ノズルの内面から前記内孔を通して流れる溶鋼に向かって不活性ガスを均一に吹き込むことは構造的に困難であり、また長時間鋳造する際は連続鋳造用ノズル材質の組織劣化及び構造劣化するに伴い、噴出させる不活性ガスのコントロールが不安定となる。その結果、 α -アルミナ等の非金属介在物が連続鋳造用ノズルの内孔面に付着し、そして堆積して内孔を狭さくし、さらには閉塞してしまう。

非金属介在物によるノズル閉塞、とくにアルミナ(Al_2O_3)介在物によるノズル閉塞は次のようにして生じると考えられる。即ち、

(1) 鋼中のアルミニウムは耐火物の接合部及び耐火物組織を通過する空気の巻き込みにより酸化し、また、カーボンを含んだ耐火物中のシリカが還元して発生するSiOが酸素を供給し、アルミナが生成される。

(2) このアルミナが拡散、凝集しアルミナ介在物が形成される。

(3) また、ノズルの内孔面では黒鉛、カーボンが消失し、内孔表面が凹凸状になり、アルミナ介在物が堆積しやすくなる。

他方、材質面からの対策として、アルミニウム酸化物との反応性が低いことから非酸化物原料(SiC、Si₃N₄、BN、ZrB₂、サイ

アロン等)をアルミナ-黒鉛質に添加、もしくはそれ自身からなるノズルが提案されている(例えば特公昭61-38152号公報)。

しかしながら、通常使用されているアルミナ-黒鉛質に上記原料を添加する場合は、多量に添加しなければ、付着防止効果が認められず、耐食性も劣化することから実用的ではない。

また、非酸化物系の原料のみでノズルを作成する場合も、その効果が期待できる反面、原料、製造面のコストが高く、実用化には不向きである。

更に、CaOを含有する酸化物原料(CaO・ZrO₂、CaO・SiO₂、2CaO・SiO₂等)は、CaOとAl₂O₃反応により溶鋼から分離し易い低融点物質を生成させるので、黒鉛-CaO含有酸化物原料からなるノズルも提案されている(例えば特公昭62-56101号公報)。

しかしながら、鑄造時の溶鋼温度条件により、CaOとAl₂O₃反応性は影響を受けやすいので、低融点物質が生成されず、また鋼中に多量のAl₂O₃介在物が含まれる場合は、耐スポーリング性及び耐食性等の面でCaO量を十分に確保できない場合がある。また、耐火物から溶鋼に流出した骨材の内ZrO₂は比重が高いため溶鋼中において浮上しにくく、溶鋼から浮上分離されにくい。

発明の開示

本発明は、使用中にノズル内孔面にガラス層を形成し、耐火物を通過する空気の巻込みを防止して、アルミナの生成を防止し、また、ノズル内孔面の組織を平滑化することにより、ノズル内孔面にアルミナ介在物の堆積と付着を抑制し、内孔の狭さく、更には閉塞を防止し、安定した鑄造を可能とする連続鑄造用ノズルを提供することにある。

第1の発明は、連続鑄造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、Al₂O₃またはAl₂O₃を主成分とし、その融点が1800℃以上の

骨材が 15 ～ 60 重量%、残部がロー石からなる組成物であることを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズルである。

第 2 の発明は、連続铸造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、アルミナ (Al_2O_3) またはアルミナ (Al_2O_3) を主成分とし、その融点が 1800℃以上の骨材が 15 ～ 60 重量%、残部がロー石からなる組成物に、結合材を添加・混練して成形し、非酸化雰囲気にて焼成したことを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズルである。

第 3 の発明は、前記ロー石は粒径 250 μm 以下を全ロー石配合比量の 60 重量%以下としたものであることを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズルである。

第 4 の発明は、前記ロー石が、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) を主成分とすることを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズルである。

第 5 の発明は、前記ロー石は、800℃以上で仮焼して結晶水を消失させたことを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズルである。

第 6 の発明は、前記結合材が、熱硬化性樹脂であることを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズルである。

図面の簡単な説明

図 1 は、溶鋼に接触するノズル内孔表層部に本発明に係る耐火物を備えたノズルの縦断面図である。

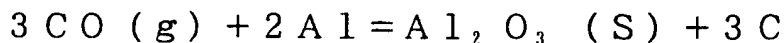
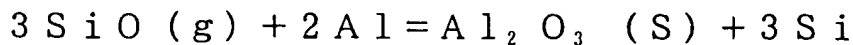
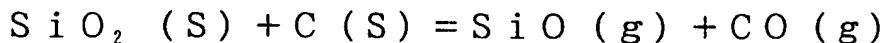
図 2 はノズル内孔表層部及びノズル下部（溶鋼に浸漬する部分）に本発明に係る耐火物を備えたノズルの断面図である。

図 3 は本発明例と比較例における配合組成・物理特性を表 1 として示した図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において最も注目すべき点はノズル耐火物の主成分としてロー

石を使用し、同時に従来のノズルに多くの場合配合されている黒鉛を配合しない点である。黒鉛はノズルの使用時において、耐火物に含まれているシリカと次のように反応する。



以上の反応によりシリカが分解し $\text{SiO} (\text{g})$ 及び $\text{CO} (\text{g})$ が生成し、鋼中への酸素供給源となり、鋼中 Al と反応して $\text{Al}_2 \text{O}_3$ を生成する。しかし、ロー石の場合、溶鋼中の炭素との共存下においても、ロー石の粒子の分解はなくロー石の主鉱物であるパイロフィライト ($\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2 \text{O}$) 等の SiO_2 は安定である。この点は、ロー石とレジン粉末と炭素微粉からなるブリケットを作成し、ブリーズ内に埋め込み $1500^\circ\text{C} \times 24 \text{ hr}$ 熱処理後の顕微鏡観察で粒子の崩壊、気泡発生がないことから判明した。

また、従来の黒鉛を 10 重量% 添加した材質では熱伝導率が $9.8 (\text{kcal}/\text{m}/\text{hr}/^\circ\text{C})$ であるのに対し、本発明の黒鉛を添加しない材質では $2.4 (\text{kcal}/\text{m}/\text{hr}/^\circ\text{C})$ と低く、断熱性に優れており、地金付着及び $\alpha\text{-Al}_2 \text{O}_3$ 等の非金属介在物が析出しにくい。

更に、従来の黒鉛を含むノズルでは黒鉛が酸化した場合、内孔表面の平滑度が低下し、ノズル内孔を流れる溶鋼は乱流であるため、 $\alpha\text{-Al}_2 \text{O}_3$ 等の非金属介在物が堆積することになる。しかし、黒鉛を添加しない場合には平滑度が低下せず、従ってノズル内孔面に凹凸が発生せず、 $\alpha\text{-Al}_2 \text{O}_3$ 等の非金属介在物が堆積しない。

ロー石の半熔融温度は 1500°C 前後であり、溶鋼と接触する稼動面においては溶融し、ガラス皮膜を成形することから、稼動面の組織を平滑にし、またガラス皮膜により耐火物組織を通しての空気の巻き込みを抑制する。

この点は、酸化雰囲気において $1500^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 熱処理後の黒鉛を

添加した材質の通気率が 6.5×10^{-4} darcy なのに対し、他の条件は同一で黒鉛を添加しない材質では $1500^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ で熱処理後の通気率が、 1.0×10^{-4} darcy と小さくなり、通気率が低下していることから判断できる。

連続鑄造用ノズルとして使用時において、内孔面にガラス皮膜を積極的に生成させ、かつ、耐スポーリング性を維持するためには、ロー石の配合重量比率は40重量%以上が望ましく、また86重量%以上では軟化変形が大きくなり、また溶鋼に対する耐蝕性が劣ることから85重量%以下が望ましい。なお、この配合量は、その他の成分の残部である。

本発明のノズルは、骨材として Al_2O_3 または Al_2O_3 を主成分とし、その融点が 1800°C 以上の骨材を15～60重量%配合する。 Al_2O_3 を主成分とする骨材としてはスピネルである $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 4SiO_2 は成形体であるノズルの強度と耐食性を付与する作用がある。

ロー石の種類としてはパイロフィライト質ロー石、カオリン質ロー石、セリサイト質ロー石の三種類いずれも使用できるが、使用時に溶鋼と接触する内孔面が半溶融化し、ガラス層の形成と溶鋼との耐溶損性を考えると耐火度SK29～32のパイロフィライト質ロー石が良好である。カオリン質ロー石では耐火度がSK33～36と高く、逆にセリサイト質ロー石では耐火度SK26～29と低いので、いずれも望ましくない。

ロー石として、 800°C 以上で仮焼し、結晶水を消失させたロー石を使用する理由は、仮焼しないロー石を配合すると、成形したノズルを焼成すると、ロー石中の結晶水が $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で放出され、この時、熱膨張率が異常に大きくなり、成形体に亀裂が入るためである。

ロー石の粒度は平均粒径 $250 \mu\text{m}$ 以下をロー石配合重量比の60%以上の場合、成形時のラミネーション等の組織欠陥を生じやすく、また連続鑄造用ノズルとしての使用時においては、ロー石粒子の軟化変形が生じやすいため60%以下が望ましい。

パイロフィライ ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) を主成分とするロー石 65～90 重量%の残部、 Al_2O_3 または Al_2O_3 を主成分とする骨材 15～60 重量%からなる耐火物組成は、ロー石粒の分解はなく、 SiO_2 の様な鋼中への酸素供給源とはならない。またロー石の半熔融温度は 1500℃前後で溶鋼の casting 温度に近く、溶鋼と接触する稼働面においてガラス皮膜層を形成し、稼働面組織を平滑にし、かつ、耐火物組織を通しての空気の巻き込みを抑制することから Al_2O_3 及びメタルの付着を抑制する効果がある。

上記ロー石と、骨材を配合した組成物をノズルに成形するためには、結合材として、熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂等を 5 から 15 重量%配合し、ノズルの形状に成形し、焼成する。この成形方法は、CIP (Cold isostatic pressing) が均一に成形体を圧縮する点で望ましい。また、焼成温度は 1000 から 1300℃程度が望ましい。また、焼成雰囲気としては酸化性雰囲気よりも還元性雰囲気、即ち非酸化性雰囲気が、配合した樹脂を酸化させない点から望ましい。

次に本発明の溶鋼連続 casting 用ノズル図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明に係る連続 casting 用浸漬ノズルの垂直断面の一例を示す。この連続 casting 用ノズル 10 は、タンディッシュとモールドとの間に配置され、溶鋼をタンディッシュからモールドへ注入する浸漬ノズルとして使用される。図 1 に示すように、連続 casting 用ノズル 10 の溶鋼が流れる内孔 1 の表層部 2 が、上述した化学成分組成を有する耐火物によって形成されている。表層部以外の部分 3 は従来のアルミナ-黒鉛質である。

なお、この連続 casting ノズルの寸法は、例えば全長が約 1 m、内孔の直径が約 6 cm、外直径が 16 cm であり、肉厚が約 5 cm である。そして、本発明に係る耐火物の厚みは 2 から 15 mm 程度である。なお、この寸法は 1 例であって、本発明を限定するものではなく、 casting される鋳片の寸法により変化する。

また、図 2 は鋳型内溶鋼に浸漬される部分全体を本発明の耐火物で製

作したノズルの態様を示す。いずれの場合も、通常ノズル内孔を閉鎖するアルミナはノズル下部の内孔に集積する。本発明の浸漬ノズルは、内孔表層部 2 に溶鋼中に存在するアルミナ等の非金属介在物が付着・堆積することを抑制する。次に実施例により本発明を説明する。

実施例

実施例 1

成分組成の異なる 9 個の混合物に 5 から 10 重量%の範囲内の粉末及び溶液のフェノール樹脂を添加し、それらを混合及び混練して得られた組成物を 1000 から 1200℃で焼成した。この 9 個の組成物から次のような成形体を調製した。

実施例 2

第 1 の成形体（以下成形体 1 という）は、アルミナ等の非金属介在物の付着量及び溶鋼に対する耐蝕性を試験するための 30 mm × 30 mm × 230 mm の寸法を有する成形体である。

第 2 の成形体（以下成形体 2 という）は通気率を測定するため 50 Φ mm × 20 mm の寸法を有する成形体であり、第 3 の成形体（以下成形体 3 という）は耐スポーリング性を試験するための外径 100 mm、内径 60 mm 及び長さ 250 mm の寸法を有する成形体である。得られた成形体の各々を 1000℃から 1200℃の範囲内の温度で還元焼成してサンプル 1 から 9 を調整した。

実施例 3

上述したサンプル 1 から 5（以下本発明のサンプルという）及びサンプル 6 から 9（以下比較用サンプルという）のそれぞれにおける物理特性値（気孔率及び嵩比重）を表 1 に示す。上述した本発明の成形体 3 のサンプル 1 から 5 及び比較用サンプル 6 から 9 のそれぞれを電気炉において 1500℃の温度で 30 分間加熱し、そして水によって急冷して耐スポーリング性を調査した。その結果を図 3 として表す表 1 に示す。

実施例 4

上述した本発明の成形体 1 のサンプル 1 から 5 及び比較用サンプル 6 ～ 9 を、それぞれ 0.02 から 0.05 重量%の範囲内のアルミニウムを含有する 1520℃の温度の溶鋼中に 180 分間侵漬して溶損率 (%) およびアルミナ等の非金属介在物の付着量を調査した。その結果を図 3 として表す表 1 に示す。

実施例 5

また、本発明の成形体 2 のサンプル 1 から 5 及び比較用サンプル 6 ～ 9、それぞれを電気炉において 1500℃の温度で 60 分間加熱し、冷却後通気率を測定した。上記の試験結果を図 1 として示す表 1 に示す。表 1 から明らかなように本発明のサンプルは耐スポーリング性に優れており、溶損率の低いにもかかわらずアルミナ等の非金属介在物が付着せず、従って溶鋼連続铸造用ノズルの内孔狭さく、さらには閉塞を効果的に抑制できる。

実施例 6

また、本発明サンプルは通気率が小さいことから実使用時において耐火物を通しての空気の巻き込みが抑制できる。

一方、比較用のサンプル 6 に於いてはロー石の含有量が多いことに起因してアルミナ付着量は小さいが、耐スポーリング性は著しく劣り、また溶鋼に対する耐食性が著しく劣ることが明らかである。

実施例 7

また、比較用サンプル 7 に於いては、ロー石の替りに Al_2O_3 と SiO_2 の単体を含有しているため SiO_2 が分解して鋼中に酸素を供給するためアルミナの付着量が著しく多い。また、比較用サンプル 8 に於いては、ロー石の替りに SiO_2 を含まず、 Al_2O_3 のみの含有であり、鋼中に酸素を供給する鉍物を除去したにもかかわらず、耐スポーリング性は著しく劣り、通気率が高く、アルミナ等の非金属介在物の付着が多い。

実施例 8

また比較サンプル 9 においては、黒鉛、ロー石と Al_2O_3 から成っているが、黒鉛を含有しているため、溶鋼温度が $1520 \pm 10^\circ C$ と低い場合、アルミナ付着量がやや多く、また、地金付着量も多かった。

産業上の利用可能性

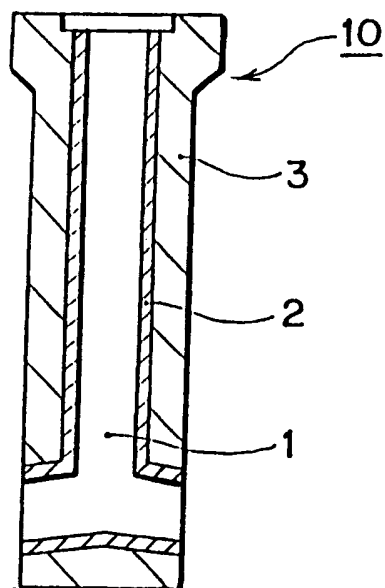
以上説明した通り、本発明の溶鋼連続铸造用ノズルによると耐火物の組織を劣化を生じることなく、アルミキルド鋼をアルミナ等の非金属介在物による内孔の狭さく、さらに閉塞を抑制し、安定して铸造することが出来る。

また、本発明のノズルを使用して、1チャージ300トンの低炭素アルミキルド鋼を2ストランドのスラブ連続铸造機で铸造したところ5から7チャージをノズル閉鎖なく铸造することができた。なお、従来のノズルにより铸造すると2から4チャージ铸造するとノズル閉鎖が生じて铸造を中断していた。

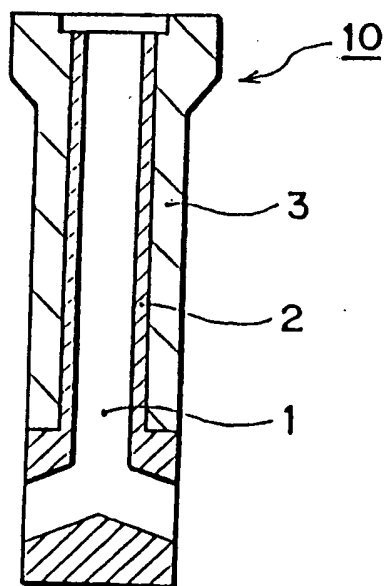
請求の範囲

1. 連続铸造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、 Al_2O_3 または Al_2O_3 を主成分とし、その融点が $1800^{\circ}C$ 以上の骨材が $15 \sim 60$ 重量%、残部がロー石からなる組成物であることを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズル。
2. 連続铸造用ノズルの溶鋼と接触する内孔表層部が、アルミナ (Al_2O_3) または アルミナ (Al_2O_3) を主成分とし、その融点が $1800^{\circ}C$ 以上の骨材が $15 \sim 60$ 重量%、残部がロー石からなる組成物に、結合材を添加・混練して成形し、非酸化雰囲気にて焼成したことを特徴とする溶鋼の連続铸造用ノズル。
3. 前記ロー石は粒径 $250 \mu m$ 以下を全ロー石配合比量の 60 重量% 以下としたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の溶鋼の連続铸造用ノズル。
4. 前記ロー石が、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) を主成分とすることを特徴とする請求項 1 から 3 記載の溶鋼の連続铸造用ノズル。
5. 前記ロー石は、 $800^{\circ}C$ 以上で仮焼して結晶水を消失させたことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の溶鋼の連続铸造用ノズル。
6. 前記結合材が、熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 2 から 5 記載の溶鋼の連続铸造用ノズル。

第 1 図



第 2 図



第3図

[表 1]

	本発明例						比較例			
	1	2	3	4	5		6	7	8	9
配合組成 (重量%)	黒鉛									9
	ロー石	80	65	40	40		90	0	30	10
	Al ₂ O ₃ (単体)	20	35	60	55		10	20	70	70
	SiO ₂ (単体)							80		20
	SiC				5					
	MgO・Al ₂ O ₃ (スピネル)					60				
物理特性	気孔率 (%)	12.6	13.1	13.3	13.7	13.1	12.8	13.1	16.4	16.4
	嵩密度	2.48	2.46	2.49	2.48	2.49	2.50	2.38	2.63	2.63
	曲げ強度(MPa)	8.3	7.6	8.2	8.6	7.8	8.4	8.7	10.7	10.7
	耐溶鋼性 (溶損率)	19	14	11	12	10	30	20	1	8
	通気率 (x10 ⁻⁴ darcy)	2.5	2.8	3.5	3.3	4.5	1.5	40.0	8.5	4.0
	1500°Cで1hr処理後									
	耐スポーリング性	亀裂なし	←	←	←	←	亀裂なし	←	亀裂あり	亀裂なし
	アルミナ付着量 (mm)	≒0	≒0	1	≒0.5	1	0	5	8	3
	地金付着量 (mm)	≒0	≒0	≒0.5	≒0.5	≒0.5	≒0	1	1	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP99/01787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B22D11/10, 41/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B22D11/10, 41/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-166117, A (Akechi Ceramics K.K.), 23 June, 1998 (23. 06. 98), Page 2, left column, lines 2 to 7 Page 2, left column, lines 12 to 15 Page 3, left column, lines 17 to 20 Page 3, right column, lines 43 to 48 & EP, 836901, A1 & US, 5858261, A	1, 2, 4 3 5 6
Y	JP, 59-121146, A (Nippon Steel Corp.), 13 July, 1984 (13. 07. 84) (Family: none) Page 1, lower left column, lines 5 to 7 ; page 2, upper left column, lines 7 to 12	1-6
A	JP, 63-303666, A (NKK Corp.), 12 December, 1988 (12. 12. 88), Page 1, left column, lines 7 to 16 & EP, 293830, A & US, 4898226, A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 1999 (17. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
25 May, 1999 (25. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP99/01787

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-146655, A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 2 June, 1998 (02. 06. 98), Page 2, left column, lines 2 to 12 & WO, 9822243, A1 & EP, 885674, A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01787

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B 22 D 11/10, 41/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B 22 D 11/10, 41/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-166117, A (明智セラミックス株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) 第2頁左欄第2行-第7行, 第2頁左欄第12行-第15行, 第3頁左欄第17行-第20行, 第3頁右欄第43行-第48行 & E P, 836901, A1 & US, 5858261, A	1, 2, 4 3 5 6
Y	J P, 59-121146, A (新日本製鐵株式会社) 13. 7月. 1984 (13. 07. 84) (ファミリーなし) 第1頁左下欄第5行-第7行, 第2頁左上欄第7行-第12行	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 99

国際調査報告の発送日

25.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

印

4E

9730

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-303666, A (日本鋼管株式会社) 12. 12月. 1988 (12. 12. 88) 第1頁左下欄第7行-第16行 & EP, 293830, A & US, 4898226, A	1-6
A	JP, 10-146655, A (品川白煉瓦株式会社) 2. 6月. 1998 (02. 06. 98) 第2頁左欄第2行-第12行 & WO, 9822243, A1 & EP, 885674, A1	1-6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)